

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-72504
(P2002-72504A)

(43) 公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/40	5 0 1	G 0 3 F 7/40	5 0 1 2 H 0 2 5
B 0 5 D 3/02		B 0 5 D 3/02	Z 2 H 0 9 6
3/06		3/06	Z 4 D 0 7 5
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y 5 F 0 4 6
G 0 3 F 7/075	5 1 1	G 0 3 F 7/075	5 1 1 5 F 0 5 8
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-268510(P2000-268510)

(22) 出願日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(71) 出願人 397040605

クラリアント ジャパン 株式会社
東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京
グリーンコート センターオフィス9階

(72) 発明者 長原 達郎

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 クラリアント ジャパン 株式会社川
越ラボ内

(74) 代理人 100108350

弁理士 鐘尾 宏紀 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリシラザンと光酸発生剤とを含む感光性ポリシラザン組成物のようなポジ型として機能する感光性ポリシラザン塗膜を焼成して、シリカ系セラミックス膜を形成する方法において、焼成が容易で、且つ焼成後のセラミックス膜に SiNH が残存せず、低誘電率で、絶縁性、耐熱性、耐磨耗性、耐蝕性、透明性に優れた層間絶縁膜として有用なシリカ系セラミックス膜を形成する。

【構成】 感光性ポリシラザン組成物を基板に塗布し、形成された塗膜を必要に応じ露光、現像してパターン化し、次いで塗膜を全面露光し、加湿処理してポリシラザンの SiOH 化を促進した後、焼成処理を行って、シリカ系セラミックス膜を形成する。加湿処理時に、高湿度気体を用いること及び基板を加熱することにより、ポリシラザンの SiOH 化の促進が図られ、加湿処理時間を短縮することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】感光性ポリシラザン塗膜を焼成する方法において、該焼成の前処理として、感光性ポリシラザン塗膜を露光及び加湿処理する工程を設けることを特徴とする感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法。

【請求項2】前記感光性ポリシラザン塗膜がパターン化されていることを特徴とする請求項1に記載の感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法。

【請求項3】加湿処理時に感光性ポリシラザン塗膜が加熱されていることを特徴とする請求項1に記載の感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性ポリシラザン組成物から形成された感光性ポリシラザン塗膜を焼成する方法、さらに詳細には層間絶縁膜などの使用に適した優れた特性を有する酸化被膜を容易に形成することができる感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスや液晶表示装置の製造などを始めとする種々の分野において、微細加工あるいはパターンニングのためにポジ型又はネガ型のフォトリソグが用いられていることは周知である。従来、このようなフォトリソグとしては、ノボラック樹脂とキノンジアジド感光剤からなるポジ型感光性組成物、化学増幅型のポジあるいはネガ型感光性組成物、ポリビニルシナメート系、ビスアジド・ゴム系、又は光重合系感光性組成物などのネガ型レジスト等種々のものが知られている。このようなフォトリソグには、使用目的に応じ種々の特性が要求され、例えば、半導体デバイスの加工においては、高感度、高解像度、耐エッチング性などの特性が要求される。

【0003】一方、半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板などの製作においては、層間絶縁膜をはじめ様々な要素がパターンニング加工されている。このような要素は、例えば半導体デバイス等の製造工程においては、CVDによる配線蒸着工程など400℃を超える高温に曝される場合もある。このような高温に曝される材料には、耐熱性の点から有機材料では十分に対応できず、従って層間絶縁膜等の材料としては無機材料の使用が望まれている。かかる無機材料として、シリカ系セラミックス膜は、耐熱性の他、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性等にも優れているため、半導体デバイス、液晶表示装置、プリント回路基板等において有用なパターン化被膜として用いられている。

【0004】このようなパターン化されたシリカ系セラミックス膜は、従来、パターン化されたフォトリソグをエッチングマスクとして用いて、セラミックス膜をエッチングすることにより形成されるのが一般的である。これに対し、例えば、特開平5-88373号公報に

は、基板上にポリシラザンを含む塗布液を塗布して塗膜を形成し、該塗膜に酸化雰囲気下で紫外線をパターン状に照射して紫外線露光部分を硬化させた後、紫外線未露光部分を除去し、その後パターン化されたポリシラザン膜をセラミックス膜に転化することにより、セラミックス膜パターンを形成する方法が記載されている。この方法は、光照射部分が硬化して現像後残留するので、ネガ型のフォトリソグであることができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、半導体デバイス等の加工は微細化の一途をたどっており、このため、レジストのタイプとしては解像度の高いポジ型であって耐酸素プラズマ性など耐エッチング性の高い材料が望まれる。また、パターンニングした被膜を層間絶縁膜として残留させて使用する場合には、上記の微細化に伴う要件の他、層間絶縁膜として要求される高耐熱性、低誘電率、透明性等の特性に優れた材料が望まれる。かかる要請に応えるべく、本発明者らは、特願平11-283106号において、ポリシラザンと光酸発生剤とを含むポジ型として機能する感光性ポリシラザン組成物を用い、これを塗布して感光性ポリシラザン塗膜を形成する工程と、前記塗膜に光をパターン状に照射する工程と、前記塗膜の照射された部分を溶解除去する工程とを含んで成る、パターン化された感光性ポリシラザン塗膜の形成方法及び当該パターン化された感光性ポリシラザン塗膜を、周囲雰囲気において放置又は焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化させる工程を含んで成る、パターン化された絶縁膜の形成方法を提案した。また、本発明者らは、特願平12-108023号において、ポリシラザンとして変性ポリシルセスキアザンを用いることにより、保存安定性が改善された、ポジ型として機能する感光性ポリシラザン組成物をも提案した。これら感光性ポリシラザン組成物を用いるパターン化された感光性ポリシラザン塗膜の形成方法においては、感光性ポリシラザン組成物から形成された塗膜を露光することにより当該塗膜の露光部分に酸が生成し、この生成した酸によりポリシラザンのSi-N結合が解裂する。次いで雰囲気中の水分と反応すること、即ち加湿によりシラノール(Si-OH)結合が形成され、ポリシラザンの分解が起こる。この膜をアルカリ水溶液で現像することにより、パターン化された感光性ポリシラザン塗膜が形成される。

【0006】しかし、上記感光性ポリシラザン組成物を用いて形成された、パターン化された感光性ポリシラザン塗膜を焼成によりシリカ系セラミックス膜に転化させる際には、単純な加熱ではポリシラザンの酸化が十分に進まず、被膜中にポリシラザンのSi-N結合が多く残ったシリカ系セラミックス膜となる。膜中にSi-N結合が多く残っていると、層間絶縁膜として要求されるような十分に低い誘電率を有する膜を形成することは難し

い。また、該シリカ系セラミックス膜内にSi-N結合が多く残っていると、その後に吸湿が発生し易く、不安定な物性を有する膜となるという問題がある。従って、感光性ポリシラザン組成物から形成されたパターン化された感光性ポリシラザン塗膜を焼成して、該膜中のポリシラザンをシリカ系セラミックスに転化する際、転化を容易且つ十分に行うことができ、これにより誘電率などの特性に優れ、膜内にSi-N結合の残留がないシリカ系セラミックス膜を得ることができる感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法が要望される。また、このことは、感光性ポリシラザン塗膜が予め露光、現像によりパターン化されているものに限られず、印刷などの手段によりパターン化された感光性ポリシラザン塗膜、或いは全くパターン化されていない感光性ポリシラザン塗膜を焼成して、層間絶縁膜などとして有用なシリカ系セラミックス絶縁膜を形成する場合にも同様のことが言える。

【0007】従って、本発明の目的は、上記問題を有さない、感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法を提供することにある。すなわち、本発明の目的は、単純な加熱によってもポリシラザンの酸化が十分に進行し、膜内にSi-N結合が存在しない、或いはほとんど存在しないシリカ系セラミックス膜を形成することができる感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、低誘電率であって、更に耐熱性、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性に優れた、層間絶縁膜として有用なシリカ系セラミックス膜を形成することができる、感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決する手段】本発明者は、鋭意検討を行った結果、ポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物のようなポジ型として機能する感光性ポリシラザン組成物の塗膜を焼成する際に、焼成の前に、当該塗膜を露光し、かつ加湿処理を行えば、上記目的を達成できることを見出して、本発明をなしたものである。

【0009】すなわち、本発明は以下の構成からなる感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法である。

〔1〕感光性ポリシラザン塗膜を焼成する方法において、該焼成の前処理として、感光性ポリシラザン塗膜を露光及び加湿処理する工程を設けることを特徴とする感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法。

〔2〕前記感光性ポリシラザン塗膜がパターン化されていることを特徴とする上記〔1〕に記載された感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法。

〔3〕加湿処理時に感光性ポリシラザン塗膜が加熱されていることを特徴とする上記〔1〕に記載された感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法。

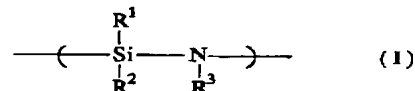
【0010】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の焼成方法において用いられる感光性ポリシラザン組成

物は、ポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物のようなポジ型として機能する感光性ポリシラザン組成物である。以下では、感光性ポリシラザン組成物として、ポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物について、具体的に説明する。

【0011】まず、ポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物において用いられるポリシラザンとしては、例えば、次のようなものを挙げることができる。

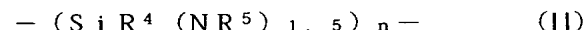
10 (イ)一般式(I)

【化1】



(式中、R¹、R²及びR³は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。) で表される骨格を含む数平均分子量100~50,000のポリシラザン又はその変性物。

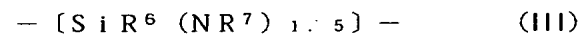
20 【0012】(ロ)一般式(II):



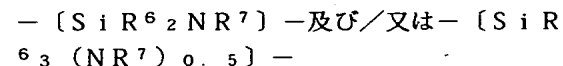
(式中、R⁴及びR⁵は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、これらの基以外でケイ素又は窒素に直結する部分が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表し、nは任意の整数である。) で表される骨格を含む数平均分子量100~100,000のポリシルセスキアザン及びその変性物。

30 【0013】(ハ)主たる繰り返し単位として $\text{---} (\text{RSiN}_3) \text{---}$ 、 $\text{---} (\text{RSiN}_2\text{O}) \text{---}$ 、 $\text{---} (\text{RSiN}_2\text{O}_2) \text{---}$ 及び $\text{---} (\text{RSiO}_3) \text{---}$ 〔式中、Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基である。〕を含む数平均分子量300~100,000のポリオルガノシロキサザン。

40 【0014】(ニ)一般式(III):



を基本構成単位とし、さらに一般式:



で表される他の構成単位を前記基本構成単位に対して0.1~100モル%含有する数平均分子量100~100,000の変性ポリシルセスキアザン。(上記式中、R⁶は、各々独立に、炭素数1~3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表し、R⁷は、各々独立に、水素、炭素数1~3のアルキル基又は置換もしくは無置換フェニル基を表す。)

【0015】本発明の焼成方法において用いられる感光性ポリシラザン組成物では、ポリシラザンは、2種以上のポリシラザンであっても良いし、ポリシラザンと他のポリマーとの共重合体或いはポリシラザンと他の化合物との混合物であっても良い。ポリシラザンには、鎖状、環状又は架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これらは単独でもあるいは混合物でも利用できる。これらポリシラザンについては、得られる膜の硬度や緻密性の点からはペルヒドロポリシラザンが好ましく、可撓性の点からはオルガノポリシラザンが好ましい。これらポリシラザンの選択は、当業者であれば用途に合わせて適宜行うことができる。

【0016】上記で述べたポリシラザンは、公知であるか公知の方法にしたがって製造することができる。具体的には、ポリシラザンの製造については、例えば、特公昭63-16325号公報、特開昭61-89230号公報、同62-156135号公報、D. Seyferthら、Communication of Am. Cer. Soc., C-13, January (1983)、Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)などを参照することができる。また、分子内に架橋構造を有するポリシラザンは、特開昭49-69717号公報、D. Seyferthら、Communication of Am. Cer. Soc., C-132, July (1984)で報告されているようなものであってもよいし、さらに構造中に金属原子を含むポリメタロシラザンであってもよい。

【0017】その他、特開昭62-195024号公報に報告されているような繰り返し単位が $[(SiH_2)_n(NH)_m]$ 及び $[(SiH_2)_rO]$ （これら式中、 n 、 m 、 r はそれぞれ1、2又は3である）で表されるポリシロキサザン、特開平2-84437号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭63-81122号、同63-191832号、特開平2-77427号公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン、特開平1-138108号、同1-138107号、同1-203429号、同1-203430号、同4-63833号、同3-320167号公報に報告されているような分子量を増加させたり

（上記公報の前4者）、耐加水分解性を向上させた（後2者）無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平2-175726号、同5-86200号、同5-331293号、同3-31326号公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合ポリシラザン、特開平5-238827号、同6-122852号、同6-299188号、同6-306329号、同6-240208号、同7-196986号公報に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒化合物を付加又は添

加したプラスチックやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【0018】本発明において好適に用いることができるポリシラザンは、主として上記一般式(II)で表される骨格を含む、数平均分子量100~100,000、好ましくは300~10,000のポリシルセスキアザン及びその誘導体である。より好適なポリシルセスキアザンは、式(II)中、 R^4 がメチル基であり且つ R^5 が水素であるポリメチルシラザン又は、式(II)中、 R^4 がフェニル基であり且つ R^5 が水素であるポリフェニルシラザンである。このようなポリシラザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリスにおいて、出発原料に R^4SiCl_3 を使用することにより容易に得られる。ポリシラザンを合成する際のアンモノリスについては、例えば特公昭63-16325号公報を参照されたい。

【0019】また、上記(ハ)で述べたポリオルガノシロキサザンも本発明において好適に用いることができるポリシラザンである。このポリオルガノシロキサザンは、一般式 R_nSiX_{4-n} 〔式中、 R はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアミノ基又はアルキルシリル基であり、 X はハロゲン原子であり、そして n は1又は2である〕で示される有機ハロシランを、アンモニア及び水と反応させることにより製造することができる。このようなポリオルガノシロキサザンは、高温で処理した場合でも低い誘電率を示す焼成膜を得ることができるので、特に層間絶縁膜の前駆体として有用である。また、ポリオルガノシロキサザンの場合、主鎖に含まれる酸素含有量を変化させることにより焼成膜の比誘電率を制御でき、所望の比誘電率を容易に得ることができるという利点もある。このようなポリオルガノシロキサザン及びその製造方法の詳細については、特願平10-528633号明細書(WO98/029475)を参照されたい。

【0020】また、本発明においては、上記(ニ)に記載された変性ポリシルセスキアザンもポリシラザンとして好ましく用いることができる。この変性ポリシルセスキアザンは、通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリスにおいて、出発原料として R^6SiCl_3 、 $R^6_2SiCl_2$ 及び/又は R^6_3SiCl を用い、後二者を上記他の構成単位の含有比率に対応するモル比率で使用するにより容易に得ることができる。

【0021】本発明において好ましく用いられる感光性ポリシラザン組成物には、光酸発生剤が含まれる。この光酸発生剤の例としては、具体的には過酸化剤、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ニトロベンジルエステルなどが挙げられる。また、ベンゾイントシレートも有用である。これらの光酸発生剤は、必要に応じて組み合わせて使用することもできる。以下、過酸化剤、ナ

フトキノンジアジドスルホン酸エステル、ニトロベンジルエステルの具体例を示すが、これは単なる例示であって、過氧化物、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ニトロベンジルエステルがこれらに限定されるものではない。

【0022】過氧化物系の光酸発生剤：3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1, 1-ビス（*t*-ヘキシルペルオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ヘキシルペルオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）シクロデカン、2, 2-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ブタン、*n*-ブチル 4, 4-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）バレレート、2, 2-ビス（4, 4-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル）プロパン、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、 α , α' -ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、イソブチルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、*m*-トルオイルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-*n*-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルペルオキシジカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）ペルオキシジカーボネート、 α , α' -ビス（ネオデカノイルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルペルオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ

ピバレート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシマレイン酸、*t*-ブチルペルオキシ 3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-（*m*-トルオイルペルオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシ-*m*-トルオイルベンゾエート、ビス（*t*-ブチルペルオキシ）イソフタレート、*t*-ブチルペルオキシアリルモノカーボネート、*t*-ブチルトリメチルシリルペルオキシド、1, 3-ジ（*t*-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゼン、等。

【0023】ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル：1, 2-ナフトキノン-（2）-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1, 2-ナフトキノン-（2）-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との（モノ～トリ）エステル、2, 3, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5, 6-ジヒドロ-5-オキソ-ナフタレン-1-スルホン酸との（モノ～トリ）エステル、等。

【0024】ニトロベンジルエステル：ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルクロライド、ジニトロベンジルクロライド、ニトロベンジルプロミド、ジニトロベンジルプロミド、ニトロベンジリアセテート、ジニトロベンジリアセテート、ニトロベンジルトリクロアセテート、ニトロベンジルトリフルオロアセテート、等。

【0025】これら光酸発生剤の感光性ポリシラザン組成物中での含有量は、光酸発生剤の種類及び感光性組成物の用途に応じ適宜の量とされるが、一般にはポリシラザン重量に対して0.05～50重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは1～20重量%である。

【0026】本発明で使用されるポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物には、必要に応じ増感色素が含有されてもよい。光酸発生剤及び増感色素の組み合わせによっては、高圧水銀灯（360～430

nm)などのより安価な光源により露光を行うことが可能となる。増感色素としては、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、ピリリウム塩及びチオピリリウム塩や、シアニン染料、カルボシアニン染料などの染料が挙げられる。これら増感色素は、ポリシラザン重量に対して一般に0.05～50重量%、好ましくは1～20重量%で用いられる。

【0027】しかし、増感色素を用いた場合には、得られた被膜が着色することがある。主に表示素子に適用する層間絶縁膜の場合、焼成後の被膜が可視光に対して透明であることが必要な場合もある。通常、塗膜焼成時、組成物に含まれる光酸発生剤により増感色素が分解され、被膜は透明化される。しかし、より一層透明な被膜を得るため、組成物中に、塗膜焼成時に増感色素を分解することができるが、光反応には関与しない酸化触媒を別途添加しても良い。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、酢酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。酸化触媒を添加する場合、ポリシラザン重量に対して一般に0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の量で用いられる。また、このような酸化触媒の添加により、不要な色素の分解、脱色がなされるが、更にポリシラザンのセラミックス化の促進が図られる場合もある。

【0028】また、感光性ポリシラザン組成物には、顔料を添加することにより、耐熱性、絶縁性、硬度に優れ、パターン精度の良好なカラーフィルターやブラックマトリックスを得ることができる。ポリシラザン組成物に添加することができる顔料の例として、グラファイト、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄、銅クロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック等が挙げられる。顔料添加量は、一般にポリシラザン重量に対して0.05～1000重量%、好ましくは10～500重量%である。

【0029】感光性ポリシラザン組成物において溶剤を使用する場合には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物；シクロヘキサン；シクロヘキセン；デカヒドロナフタレン；ジペンテン；*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、*i*-デカン等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；*p*-メンタン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類；メチルイソブチルケトン(MIBK)等のケトン類；酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、ステアリン酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等

のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類等を使用することが好ましい。これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。溶剤の使用量は、組成物中、ポリシラザン濃度が0.1～50重量%、より好ましくは0.1～40重量%となる量で用いられる。

【0030】さらに、感光性ポリシラザン組成物には、必要に応じシリカ等の酸化物系無機物、炭化珪素、窒化珪素などの非酸化物系無機物、金属粉などの充填材、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、PH調整剤、分散剤・表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤などを加えてもよい。

【0031】上記感光性ポリシラザン組成物は、ロールコート、浸漬コート、バーコート、スピンコート、スプレーコートなど従来知られた塗布法或いは印刷などにより、シリコン基板、ガラス基板等の任意の基板上に塗布され、塗膜が形成される。塗膜は、必要に応じ、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、40～200℃、好ましくは60～120℃の温度で、ホットプレートによる場合には10～180秒間、好ましくは30～90秒間、クリーンオープンによる場合には1～30分間、好ましくは5～15分間、プリベーク(加熱処理)される。塗膜は必要であれば繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることもできる。所望の膜厚は、例えば、層間絶縁膜の場合には0.5～4μm、カラーフィルターやブラックマトリックスの場合には0.3～3μm、等が目安となる。

【0032】本発明においては、上記任意の方法で形成された感光性ポリシラザン塗膜が、必要であれば、パターン露光された後現像され、パターン化された感光性ポリシラザン塗膜とされた後、又はこれらパターン化工程を経ることなくそのまま焼成されて、シリカ系セラミックス膜に転化される。本発明は、パターン化された或いはパターン化されていない感光性ポリシラザン塗膜を焼成する際の前処理工程として、感光性ポリシラザン塗膜を露光し、加湿処理する工程を設けることを特徴とするものであるが、以下においては、上記ポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物から形成された感光性ポリシラザン塗膜をパターン露光し、現像してパターン化された感光性ポリシラザン塗膜を形成し、このパターン化された感光性ポリシラザン塗膜を焼成して

シリカ系セラミックス膜に転化する方法を例として用いて、本発明の感光性ポリシラザン塗膜の焼成方法を具体的に説明する。

【0033】まず、感光性ポリシラザン塗膜のパターン化であるが、露光は、必要であればフォトマスクを用いて行われる。露光に用いられる露光光源としては、感光性ポリシラザン組成物の組成、感光特性に応じ、従来フォトレジストの露光で用いられている、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザー、X線、電子線等任意のものが用いられる。照射光のエネルギー量は、光源や膜厚にもよるが、通常 0.05 mJ/cm^2 以上、望ましくは 0.1 mJ/cm^2 以上である。上限は特にないが、あまりに照射量を多く設定すると処理時間の関係から実用的でなく、通常 10000 mJ/cm^2 以下が好ましい。露光は、一般に周囲雰囲気（大気中）あるいは窒素雰囲気とすればよいが、ポリシラザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0034】この光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン塗膜の露光により、塗膜内に酸が発生し、これによりポリシラザンのSi-N結合が解裂する。次いで雰囲気中の水分と反応することによりシラノール（Si-OH）結合が生成し、ポリシラザンが分解する。この時感光性ポリシラザン塗膜内に水分の供給が継続的に行われれば、一旦ポリシラザンのSi-N結合の解裂に寄与した酸が繰り返し解裂触媒として働く。このSi-OH結合は露光中においても起こるが、露光後、露光された塗膜を、更に水分を含む気体と接触させる、すなわち加湿処理することによりポリシラザンのSi-OH化の促進を図ることができる。この加湿処理のために水分を含む気体を用いる場合、気体の湿度は高ければ高いほどSiOH化速度は速くなる。加湿処理に用いられる気体の湿度は、相対湿度で通常40%RH以上、望ましくは50%RH以上とされる。また、加湿処理に用いられる気体の湿度に上限は特にないが、あまり高くなると塗膜表面に結露が発生する恐れがあり、この観点から90%RH以下の相対湿度を有する気体を利用するのが実用的である。

【0035】このポリシラザンの気体による加湿処理においては、水分含有気体が基板に触れるようにしてやればよい。したがって、加湿処理装置内に露光された基板を置き、水分含有気体を加湿処理装置に連続的に導入するようにしてもよいし、予め加湿処理装置内に水分含有気体を導入しておき、この装置内に露光された基板を置き、処理装置内が調湿された状態とし、感光性ポリシラザン塗膜が気体と接触するようにして、塗膜に水分を供給するようにしてもよい。このとき、処理装置内の基板を、例えば加熱プレートに乗せ、加熱を行うようにすることが好ましい。過剰な水分が基板に触れないよう所定時間上記の状態を保持した後、基板は取り出され、基板

は室温に戻される。基板の加熱温度が高ければ高いほど結露が起りにくいため、装置内をより高い絶対水蒸気量に設定できるので、基板の加熱温度はより高い温度である方が好ましい。加熱温度は室温以上、望ましくは30℃以上とされるが、100℃以上の温度においては、加圧型の加熱・加湿器でないと水蒸気分圧を上げることができないので注意が必要である。またあまり高い温度であると、加湿により生成したSiOHがSiOSi化し、アルカリ水溶液に不溶となる恐れがある。したがって実用的な上限温度は100℃程度である。なお、加湿処理に時間がかかるが、基板をクリーンルーム内に放置しておいて加湿を行ってもよい。

【0036】ポリシラザンの分解促進工程後、感光性ポリシラザン塗膜は、パドル現像、ディップ現像、シャワー現像など公知の現像方法を用い、アルカリ現像液により現像される。これにより、感光性ポリシラザン塗膜の露光部分が除去され、未露光部分が基板上に残留してパターンが形成される。未露光部のポリシラザン膜はアルカリ現像液にはほとんど膨潤しないので、照射光のパターンと分解除去されるポリシラザンのパターンはほぼ完全に一致し、良好なパターン精度が得られる。

【0037】アルカリ現像液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMIAH）、コリン、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が挙げられる。ポリシラザン膜が、焼成によりシリカ系セラミックスに転化された後層間絶縁膜として用いられる場合には、現像液中に金属イオンを含まないアルカリの水溶液を用いることが望ましい。現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1～5分、好ましくは0.5～3分である。また、現像処理温度は、一般に20～50℃、好ましくは20～30℃である。

【0038】現像後のパターン化された感光性ポリシラザン塗膜は、純水リンス後焼成することによりシリカ系セラミックス被膜に転化される。本発明においては、焼成の前処理工程として、パターン化された感光性ポリシラザン塗膜の露光及び加湿処理が行われる。ポリシラザンと光酸発生剤を含む感光性ポリシラザン組成物はボジ型であるから、パターンとして残っている感光性ポリシラザン塗膜には、当初量の光酸発生剤が残っている。従って、焼成の前処理工程として感光性ポリシラザン塗膜の露光及び加湿処理を行えば、先に説明した感光性ポリシラザン塗膜のパターン化の場合と同様、露光により塗膜内に酸が生成し、この酸の触媒作用によりポリシラザンのSi-N結合が解裂し、加湿処理によりSi-OH化が促進される。このようにしてSiOH化されたポリシラザン膜は、焼成により容易にSiOSi化し、且つ焼成後の膜にSiNH結合が存在しない或いはほとんど存在しないシリカ系セラミックス膜に転化される。

【0039】感光性ポリシラザン塗膜の焼成工程の前処

理工程としての露光は、感光性ポリシラザン塗膜の露光と同様に行えばよい。即ち、露光光源としては、感光性ポリシラザン組成物の感光特性により、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザ、X線、電子線等任意のものをを用いればよい。この焼成の前処理工程としての露光においては、露光は全面一括露光であることが好ましいが、必要に応じパターンが形成されている部分のみ或いは基板の一部のみの露光、更には多数回の露光とされてもよい。また露光強度は、使用する光源や膜厚、感光性組成物の感度にもよるが、通常 0.05 mJ/cm^2 以上、望ましくは 0.1 mJ/cm^2 以上である。上限は特にないが、あまりに照射量を多く設定すると露光時間の関係から実用的でなく、従って通常は 10000 mJ/cm^2 以下で十分である。露光は、パターン化の際の露光同様、周囲雰囲気（大気中）あるいは窒素雰囲気とすればよいが、ポリシラザンの分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。

【0040】また加湿処理も感光性ポリシラザン塗膜のパターン露光後の加湿処理同様、露光された感光性ポリシラザン塗膜を水分を含む気体と接触させればよい。本発明の感光性ポリシラザン塗膜の焼成の前処理工程としての加湿処理は、感光性ポリシラザン塗膜の露光の際に雰囲気中の水分により加湿処理が同時に行われる場合にはこの露光時の加湿処理をも含むものである。しかし、処理時間の短縮化の観点から、露光後に更に水分含量を増大させた高湿度の気体により塗膜を加湿処理する方法を採用することが好ましい。また、加湿処理時に塗布膜が加熱された状態で加湿処理を行うと、ポリシラザンの SiOH 化が促進されることはパターン露光された感光性ポリシラザン塗膜を加湿処理する場合と同様である。このため例えば露光された塗膜を有する基板を加熱プレートに乗せ、基板を加熱した状態で高湿度の気体と接触させる方法が加湿処理方法として好ましい。

【0041】加湿処理された感光性ポリシラザン塗膜の焼成温度は、感光性ポリシラザン組成物の組成、塗膜の膜厚、基板、電子部品等の耐熱性にもよるが、一般に $50 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $150^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ で、5分以上、好ましくは10分以上とされる。焼成雰囲気は、一般に周囲雰囲気（大気中）とすればよいが、ポリシラザンの酸化を促進するために酸素含有量及び／又は水蒸気分圧を富化した雰囲気を採用してもよい。本発明の前処理を行うことにより、層間絶縁膜などに適した、低誘電率で、耐熱性、耐磨耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性に優れたシリカ系セラミックス膜を容易に形成することができる。

【0042】以上、パターン化された感光性ポリシラザ

ン塗膜を形成し、このパターン化された感光性ポリシラザン塗膜を焼成する方法について説明したが、感光性ポリシラザン塗膜は上記した如くパターン化されることなく、直接焼成されてもよい。この感光性ポリシラザン塗膜をパターン化することなく、直接焼成を行う場合も、焼成の前処理工程としての露光、加湿処理条件は、上記パターン化された感光性ポリシラザン塗膜を焼成する条件と同様の条件で行えばよい。

【0043】

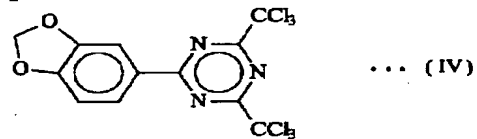
10 【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

— $[\text{SiCH}_3(\text{NH})_{1.5}]$ — を基本構成とし、— $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NH})_{0.5}]$ — を5モル%、— $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{NH})]$ — を1モル%それぞれ含有する変性ポリシルセスキアザンに対し、光酸発生剤として、式 (IV) :

【0044】

20 【化2】



【0045】で示されるトリアジン誘導体を1重量%添加し、この混合物を全固形分濃度が10重量%濃度となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) で希釈して、感光性ポリシラザン組成物を調製した。この感光性ポリシラザン組成物をシリコン基板上にスピコート (1000 rpm) し、 90°C 、90秒のプリベークを行い、 $0.4 \mu\text{m}$ 厚の塗膜を形成した。次いで塗膜を低圧水銀灯により 100 mJ/cm^2 の露光量で全面一括露光を行った後、 25°C 、50% RH で5分間加湿処理し、 400°C で30分間焼成した。得られた焼成膜の誘電率及び SiNH 結合の残存の有無を調べた。結果を表1に示す。なお、 SiNH 結合の残存の有無は、赤外分光光度計による焼成膜の赤外吸収スペクトル測定によった。得られた焼成膜の赤外吸収スペクトルを図1に示す。

【0046】比較例 1

全面露光及び加湿処理を行わないことを除き実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。比較例1で形成された焼成膜の赤外吸収スペクトルを図2に示す。

【0047】

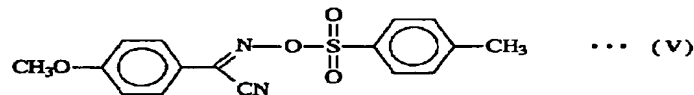
【表1】

	実施例 1	比較例 1
焼成前処理条件 (全面一括露光)	低圧水銀灯 100mJ/cm ²	処理なし
焼成前処理条件 (加湿処理)	25℃ 50%RH 5 分	処理なし
焼成条件	400℃ 30 分	400℃ 30 分
誘電率	2.7	3.8
SiNHの残分 (赤外分光)	なし (図1参照)	あり (図2参照)

上記表1の結果から、焼成前に感光性ポリシラザン塗膜を露光、加湿処理することにより、焼成後の膜にSiNH結合がなく、低誘電率の膜を形成することができることが分かる。

【0048】 実施例2～4

—[SiCH₃(NH)_{1.5}]*—を基本構成とし、—*



【0050】で示されるスルホキシム誘導体を1重量%添加し、全固形分濃度が10重量%濃度となるようにPGMEAで希釈して、感光性ポリシラザン組成物を調製した。この感光性ポリシラザン組成物をシリコン基板上にスピンコート(1000rpm)し、スピンドライ方法により乾燥させて、0.4μm厚の塗膜を形成した。次いで高圧水銀灯を用い、100mJ/cm²の露光量で全面一括露光を行った。この露光された基板を加湿処理装置内の加熱プレート上に乗せ、表2に記載の加湿処

*[Si(CH₃)₂(NH)]—を20モル%含有する変性ポリシルセスキアザンに対し、光酸発生剤として、式(V):

【0049】

【化3】

※理条件で処理し、400℃にて30分間焼成した。得られた焼成膜の誘電率及びSiNHの残存の有無を実施例1と同様にしてを調べた。結果を表2に示す。

【0051】 比較例2

加湿処理条件を表2記載の条件とすること以外は実施例2と同様に行い、表2の結果を得た。

【0052】

【表2】

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2
焼成前処理条件 (全面一括露光)	低圧水銀灯 100mJ/cm ²	低圧水銀灯 100mJ/cm ²	低圧水銀灯 100mJ/cm ²	処理なし
焼成前処理条件 (加湿処理)	25℃ 50%RH 1 分	30℃ 80%RH 1 分	70℃ 50%RH 1 分	処理なし
焼成条件	400℃ 30 分	400℃ 30 分	400℃ 30 分	400℃ 30 分
誘電率	3.3	2.7	2.7	3.8
SiNHの残分 (赤外分光)	あり	なし	なし	あり

【0053】 上記表2から、高湿度での加湿及び加熱を伴った加湿の方が低湿、低温での加湿処理に比べ焼成後の膜中にSiNHが残存せず、且つ誘電率が低い焼成膜が得られることが分かる。この結果から、加湿条件を高湿、加熱下に行えば、工程時間を短縮できることも分かる。

【0054】

【発明の効果】 以上詳述したように、本発明によれば、パターン化された又はパターン化されていない感光性ポ

リシラザン塗膜を焼成する際に、焼成前処理として、感光性ポリシラザン塗膜を露光、加湿処理する工程を設けることにより、低温、短時間の加熱により、焼成膜中にポリシラザンに由来するSi—N結合が残存せず、低誘電率で、絶縁性、耐熱性、耐摩耗性、耐蝕性、透明性に優れたシリカ系セラミックス膜を形成することができる。また、加湿処理の条件として高湿度気体を用いること、また加湿処理時に感光性ポリシラザン塗膜を加熱しておくことにより、より短時間の処理時間により膜内の

ポリシラザンのSiOH化が進み、全体としての処理時間の短縮が図れる。

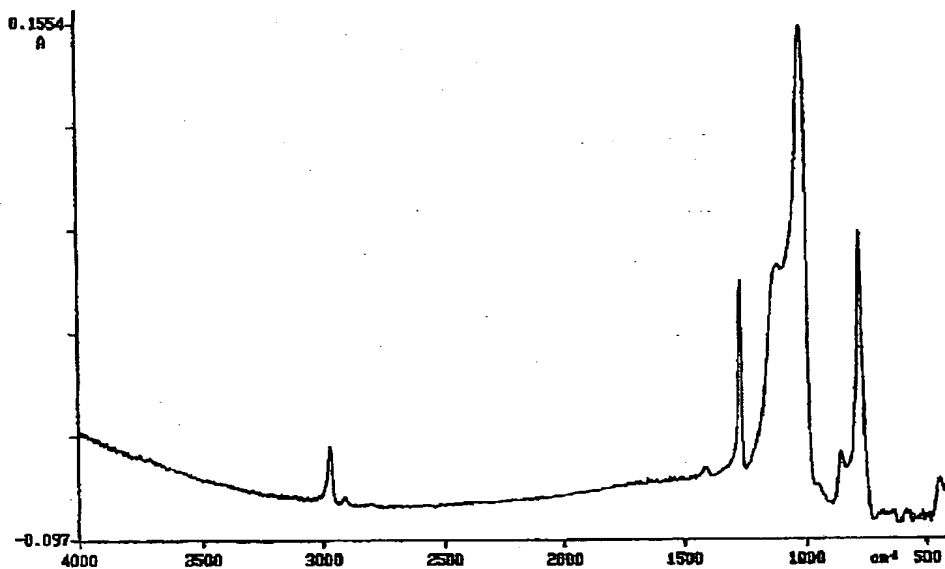
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1により形成された焼成膜の赤外吸収ス

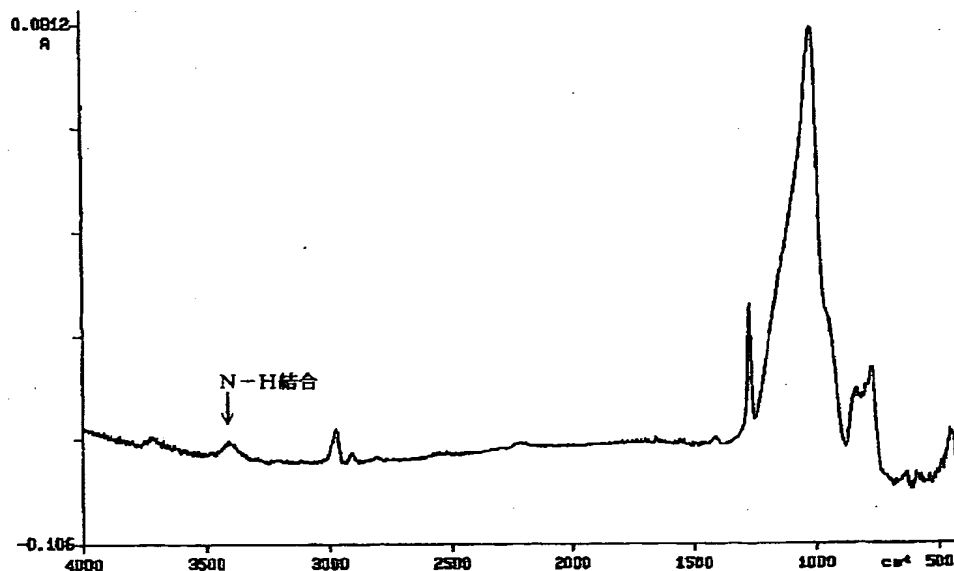
ペクトルである。

【図2】比較例1により形成された焼成膜の赤外吸収ス
ペクトルである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01L 21/027
21/312

識別記号

F I

H01L 21/312
21/30

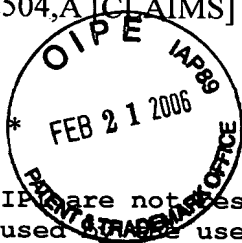
テマコード(参考)

C
570

(72)発明者 松尾 英樹
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1
号 クラリアント ジャパン 株式会社川
越ラボ内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AA20 AB16 AB17
AC01 AD03 BE00 BG00 FA03
FA17 FA28 FA29
2H096 AA00 AA25 AA27 BA11 BA20
EA02 GA08 HA01 HA03 HA30
JA04
4D075 BB23Y BB28Z BB45X BB63Y
BB79Y CA02 CA18 CA23
CA33 CB06 DA06 DB13 DB14
DC22 DC24 EA07 EA45 EB42
5F046 AA28 LA18
5F058 AA05 AC03 AC07 AF04 AG01
AG10 AH02

* NOTICES *



JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The baking approach of the photosensitive polysilazane paint film characterized by establishing the process which exposes and processes [humidification] a photosensitive polysilazane paint film as pretreatment of this baking in the approach of calcinating a photosensitive polysilazane paint film.

[Claim 2] The baking approach of the photosensitive polysilazane paint film according to claim 1 characterized by patternizing said photosensitive polysilazane paint film.

[Claim 3] The baking approach of the photosensitive polysilazane paint film according to claim 1 characterized by heating the photosensitive polysilazane paint film at the time of humidification processing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of calcinating the photosensitive polysilazane paint film formed from the photosensitive polysilazane constituent, and the baking approach of the photosensitive polysilazane paint film which can form easily the oxide coat which has the outstanding property which was suitable for use of an interlayer insulation film etc. at the detail further.

[0002]

[Description of the Prior Art] The things for which the photoresist of a positive type or a negative mold is used for micro processing or patterning including various fields of a semiconductor device or a liquid crystal display, such as manufacture, are common knowledge. Conventionally, as such a photoresist, various things, such as negatives resist, such as a positive of the positive type photosensitivity constituent which consists of novolak resin and a quinone diazide sensitization agent, and a chemistry magnification mold or a negative-mold photosensitivity constituent, a polyvinyl cinnamate system, a bis-azide-rubber system, or a photopolymerization system photosensitivity constituent, are known. According to the purpose of use, various properties are required of such a photoresist, for example, properties, such as high sensitivity, high resolution, and etching-proof nature, are required of it in processing of a semiconductor device.

[0003] On the other hand, in manufacture of a semiconductor device, a liquid crystal display, a printed circuit board, etc., patterning processing of various elements is carried out including the interlayer insulation film. Such an element may be put to elevated temperatures exceeding 400 degrees C, such as a wiring vacuum evaporation process by CVD, in production processes, such as a semiconductor device. With an organic material, it cannot fully respond to the ingredient put to such an elevated temperature from a heat-resistant point, therefore it is expected use of an inorganic material as ingredients, such as an interlayer insulation film. As this inorganic material, since it excels in abrasion resistance besides thermal resistance, corrosion resistance, insulation, transparency, etc., the silica system ceramic film is used as a useful patternizing coat in the semiconductor device, the liquid crystal display, the printed circuit board, etc.

[0004] As for such patternized silica system ceramic film, it is common to be conventionally formed by etching the ceramic film, using the patternized photoresist as an etching mask. On the other hand, after applying the coating liquid containing polysilazane, forming a paint film on a substrate, irradiating ultraviolet rays in the shape of a pattern under an oxidizing atmosphere at this paint film and making JP,5-88373,A harden an ultraviolet-rays exposure part for example, the approach of forming a ceramic film pattern is indicated by by converting into the ceramic film the polysilazane film which removed the ultraviolet-rays unexposed part and was patternized after that. It can be concluded that it is the photoresist of a negative mold since an optical exposure part hardens this approach and it remains after development.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, detailed-izing of processing of a semiconductor device etc. is being enhanced, for this reason, it is a positive type with resolution high as a type of a resist, and a high ingredient of etching-proof nature, such as oxygen-proof plasma nature, is desired. Moreover, when using it, making the coat which carried out patterning remain as an interlayer insulation film, an ingredient excellent in properties, such as high thermal resistance demanded as an interlayer insulation film besides the requirements accompanying the above-mentioned detailed-izing, a low dielectric constant, and transparency, is desired. this invention persons set to Japanese Patent Application No. No. 283106 [11 to] in order to respond to this request. The process which applies this and forms a photosensitive polysilazane paint film using the photosensitive polysilazane constituent which functions as a positive type containing polysilazane and a photo-oxide generating agent, Grow into said paint film including the process which irradiates light in the shape of a pattern, and the process which carries out dissolution removal of the part by which said paint film was irradiated. The formation approach of the patternized insulator layer which changes including the process made to convert into a silica system ceramic coat was proposed by leaving or calcinating the formation approach of the patternized photosensitive polysilazane paint film, and the patternized photosensitive polysilazane paint film concerned in a perimeter ambient atmosphere. Moreover, this invention persons also proposed the photosensitive polysilazane constituent with which preservation stability has been improved and which functions as a positive type by using denaturation poly sill sesquiAZAN as polysilazane in Japanese Patent Application No. No. 108023 [12 to]. In the formation approach of the patternized photosensitive polysilazane paint film using these photosensitivity polysilazane constituent, by exposing the paint film formed from the photosensitive polysilazane constituent, an acid generates into the exposure part of the paint film concerned, and Si-N association of polysilazane **** with this generated acid. Subsequently, silanol (Si-OH) association is formed by reacting with the moisture in an ambient atmosphere, i.e., humidification, and decomposition of polysilazane takes place. The patternized photosensitive polysilazane paint film is formed by developing this film in an alkali water solution.

[0006] However, in case the patternized photosensitive polysilazane paint film which was formed using the above-mentioned photosensitive polysilazane constituent is made to convert into the silica system ceramic film by baking, in simple heating, oxidation of polysilazane does not fully progress but it becomes the silica system ceramic film with which Si-N association of polysilazane remained mostly into the coat. When Si-N association remains mostly into the film, it is difficult to form the film which has a dielectric constant low enough which is required as an interlayer insulation film. Moreover, when Si-N association remains mostly in this silica system ceramic film, it is easy to generate moisture absorption after that, and there is a problem of becoming the film which has unstable physical properties. Therefore, in case the patternized photosensitive polysilazane paint film which was formed from the photosensitive polysilazane constituent is calcinated and the polysilazane in this film is converted into the silica system ceramics, inversion is requested from easy and the baking approach of a photosensitive polysilazane paint film that the silica system ceramic film which can fully carry out, is excellent in properties, such as a dielectric constant, by this, and does not have the residual of Si-N association into the film can be obtained. Moreover, this can say the same thing, also when a photosensitive polysilazane paint film is not restricted to what is beforehand patternized by exposure and development, but calcinates the photosensitive polysilazane paint film patternized by means, such as printing, or the photosensitive polysilazane paint film which is not patternized at all and forms a silica system ceramic insulator layer useful as an interlayer insulation film etc.

[0007] Therefore, the purpose of this invention is to offer the baking approach of a photosensitive polysilazane paint film of not having the above-mentioned problem. That is, the purpose of this invention is offering the baking approach of the photosensitive polysilazane paint film which oxidation of polysilazane fully advances also with simple heating, and Si-N association does not exist in the film, or can form the silica system ceramic film which hardly exists. Moreover, other purposes of this invention are low dielectric constants, and are offering the baking approach of the photosensitive polysilazane paint film which can form the silica system ceramic film useful as an interlayer insulation film of having excelled in thermal resistance, abrasion resistance, corrosion resistance, insulation, and

transparency further.

[0008]

[Means for Solving the Problem] If this invention person exposes the paint film concerned and humidification processing is performed before baking in case he calcinates the paint film of the photosensitive polysilazane constituent which functions as a positive type like [as a result of inquiring wholeheartedly] the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent, he used to find out that the above-mentioned purpose can be attained and used to make this invention.

[0009] That is, this invention is the baking approach of the photosensitive polysilazane paint film which consists of the following configurations.

[1] The baking approach of the photosensitive polysilazane paint film characterized by establishing the process which exposes and processes [humidification] a photosensitive polysilazane paint film as pretreatment of this baking in the approach of calcinating a photosensitive polysilazane paint film.

[2] The baking approach of the photosensitive polysilazane paint film indicated by the above [1] characterized by patternizing said photosensitive polysilazane paint film.

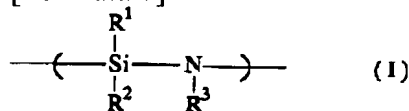
[3] The baking approach of the photosensitive polysilazane paint film indicated by the above [1] characterized by heating the photosensitive polysilazane paint film at the time of humidification processing.

[0010] Hereafter, this invention is further explained to a detail. The photosensitive polysilazane constituent used in order to form the photosensitive polysilazane paint film used in the baking approach of this invention is a photosensitive polysilazane constituent which functions as a positive type like the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent. Below, the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent is concretely explained as a photosensitive polysilazane constituent.

[0011] First, as polysilazane and polysilazane used in the photosensitive polysilazane constituent containing a photo-oxide generating agent, the following can be mentioned, for example.

(b) General formula (I)

[Formula 1]



(-- the inside of a formula, and R1, R2 and R3 -- each -- the radical whose part linking directly to silicon or nitrogen is carbon, an alkyl silyl radical, an alkylamino radical, or an alkoxy group is independently expressed except a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, aryl groups, and these radicals.) -- the polysilazane of the number average molecular weight 100-50,000 containing the frame expressed, or its denaturation object.

[0012] (b) General formula (II):-(SiR4 (NR5) 1.5) n- (II)

(-- the inside of a formula, and R4 and R5 -- each -- expressing independently the radical whose part linking directly to silicon or nitrogen is carbon, an alkyl silyl radical, an alkylamino radical, or an alkoxy group except a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, aryl groups, and these radicals, n is the integer of arbitration.) -- poly sill sesquiAZAN of the number average molecular weight 100-100,000 containing the frame expressed, and its denaturation object.

[0013] (c) being main -- repeating -- as a unit -(RSiN3)-, -(RSiN2O)-, -(RSiNO2)-, and -(RSiO3)- R is an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkylamino radical, or an alkyl silyl radical among [type.] Polyorgano SHIROKI Southern of the ***** number average molecular weight 300-100,000.

[0014] (d) General formula (III) : -[SiR6 (NR7)1.5]- (III)

other configuration units which consider as a basic configuration unit and are further expressed with general formula:-[SiR62NR7]- and/or -[SiR63 (NR7) 0.5]- said basic configuration unit -- receiving -- 0.1 - 100-mol % -- denaturation poly sill sesquiAZAN of the number average molecular weight 100-

100,000 which carries out the joint right. (R6 expresses the alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of carbon numbers 1-3 independently respectively among the above-mentioned formula, and R7 expresses the alkyl group, the permutation, or the non-permuted phenyl group of hydrogen and carbon numbers 1-3 independently respectively.)

[0015] In the photosensitive polysilazane constituent used in the baking approach of this invention, polysilazane may be two or more sorts of polysilazane, and may be the copolymer of polysilazane and other polymers, or the mixture of polysilazane and other compounds. There is a thing which has the shape of a chain, annular, or the structure of cross linkage, or a thing which has the structure of these plurality in intramolecular at coincidence, and even if these are independent, they can also use mixture for polysilazane. About these polysilazane, from the degree of hardness of the film obtained, or the point of compactness, perhydro polysilazane is desirable and ORGANO polysilazane is desirable from a flexible point. Selection of these polysilazane can be suitably performed according to an application, if it is this contractor.

[0016] The polysilazane described above is well-known, or can be manufactured according to a well-known approach. Specifically about manufacture of polysilazane, JP,63-16325,B, JP,61-89230,A, 62-156135 official report, D.Seyferth et al., Communication of Am.Cer.Soc., C-13, January (1983), and Polym.Prepr., Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem., 25, 10 (1984), etc. can be referred to, for example. Moreover, the polysilazane which has the structure of cross linkage in intramolecular may be a PORIME taro silazane which contains a metal atom in structure further as may be reported by JP,49-69717,A, D.Seyferth et al., Communication of Am.Cer.Soc., C-132, and July (1984).

[0017] In addition, a repeat unit which is reported to JP,62-195024,A is $[(\text{SiH}_2)_n(\text{NH})_m]$ and $[(\text{SiH}_2)_r\text{O}]$ (among these formulas). n, m, and r -- respectively -- 1, 2, or 3 -- it is -- the Pori Shiroki Southern to which it is expressed -- The PORIBORO silazane excellent in the thermal resistance which a boron compound is made to react to polysilazane which is reported to JP,2-84437,A, and is manufactured, JP,63-81122,A, 63-191832, the PORIME taro silazane that polysilazane and a metal alkoxide which are reported to JP,2-77427,A are made to react, and is manufactured, JP,1-138108,A, 1-138107, 1-203429, Make molecular weight which is reported to 1-203430, 4-63833, and a 3-320167 official report increase, or (Front 4 persons of the above-mentioned official report), The inorganic (back 2 persons) silazane high polymer and reforming polysilazane which raised hydrolysis-proof nature, JP,2-175726,A, 5-86200, 5-331293, Copolymerization polysilazane advantageous to thick-film-izing which introduced the organic component into polysilazane which is reported to the 3-31326 official report, JP,5-238827,A, 6-122852, 6-299188, The construction to metals which added or added the catalyst compound for promoting ceramics-ization to polysilazane which is reported to 6-306329, 6-240208, and a 7-196986 official report, such as plastics and aluminum, is possible. The low-temperature ceramics-ized polysilazane ceramics-ized more at low temperature can be used similarly.

[0018] the number average molecular weight 100-100,000 in which the polysilazane which can be suitably used in this invention contains the frame mainly expressed with the above-mentioned general formula (II) -- they are poly sill sesquiAZAN of 300-10,000, and its derivative preferably. More suitable poly sill sesquiAZAN is a polyphenyl silazane whose R4 is a phenyl group and whose R5 is hydrogen among a formula (II) among the poly methyl silazane whose R4 is a methyl group and whose R5 is hydrogen, or a formula (II). Such polysilazane is easily obtained by using R_4SiCl_3 for a start raw material in the ammonolysis at the time of compounding usual polysilazane. Please refer to JP,63-16325,B about the ammonolysis at the time of compounding polysilazane, for example.

[0019] Moreover, it is polysilazane which can also use suitably the polyorgano SHIROKI Southern described above (Ha) in this invention. This polyorgano SHIROKI Southern can manufacture the organic halo silane shown by general formula $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ [R is an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, an aryl group, an alkylamino radical, or an alkyl silyl radical among a formula, and X is a halogen atom, and n is 1 or 2] by making it react with ammonia and water. Since such polyorgano SHIROKI Southern can obtain the baking film in which a low dielectric constant is shown even when it processes at an elevated temperature, it is useful especially as a precursor of an interlayer insulation film. Moreover, in the case of polyorgano SHIROKI Southern, by changing the oxygen content

contained in a principal chain, the specific inductive capacity of the baking film can be controlled and there is also an advantage that desired specific inductive capacity can be obtained easily. Please refer to a Japanese-Patent-Application-No. No. 528633 [ten to] specification (WO 98/029475) about the detail of such polyorgano SHIROKI Southern and its manufacture approach.

[0020] Moreover, in this invention, denaturation poly sill sesquiAZAN indicated by the above-mentioned (d) can also be preferably used as polysilazane. This denaturation poly sill sesquiAZAN can be easily obtained in the ammonolysis at the time of compounding usual polysilazane by using back 2 persons by the mole fraction corresponding to the content ratio of a configuration unit besides the above, using R_6SiCl_3 , R_6SiCl_2 , and/or R_6SiCl as a start raw material.

[0021] A photo-oxide generating agent is contained in the photosensitive polysilazane constituent preferably used in this invention. As an example of this photo-oxide generating agent, a peroxide, a naphthoquinonediazide sulfonate, nitrobenzyl ester, etc. are specifically mentioned. Moreover, benzoin tosylate is also useful. These photo-oxide generating agents can also be combined and used if needed. Hereafter, although the example of a peroxide, a naphthoquinonediazide sulfonate, and nitrobenzyl ester is shown, this is mere instantiation and a peroxide, a naphthoquinonediazide sulfonate, and nitrobenzyl ester are not limited to these.

[0022] The photo-oxide generating agent of a peroxide system : 3, 3', 4, a 4'-tetrapod (t-butyl pel OKIJI carbonyl) benzophenone, t-butylperoxy benzoate, methyl-ethyl-ketone peroxide, Cyclohexanone peroxide, methylcyclohexanone peroxide, Methyl acetoacetate peroxide, acetylacetone peroxide, The 1 and 1-screws (t-hexyl peroxy) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, The 1 and 1-screw (t-hexyl peroxy) cyclohexane, 1, and 1-screws (t-butylperoxy) 3 and 3, a 5-trimethyl cyclohexane, G t-butylperoxy-2-methylcyclohexane, 1, and 1-screw (t-butylperoxy) cyclohexane, 1 and 1-screw (t-butylperoxy) cyclo dodecane, 2, and 2-screw (t-butylperoxy) butane, n-butyl 4 and 4-screw (t-butylperoxy) valerate, 2 and 2-screw (4 and 4-G t-butylperoxy cyclohexyl) propane, P-menthonaphtene hydroperoxide, a diisopropylbenzene hydroperoxide, 1, 1, 3, and 3-tetramethylbutyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, t-hexyl hydroperoxide, tert butylhydroperoxide, alpha and alpha'-screw (t-butylperoxy) diisopropylbenzene, Dicumyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (t-butylperoxy) hexane, t-butyl cumyl peroxide, G t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (t-butylperoxy) hexyne -3, isobutyryl peroxide, 3, 5, and 5-trimethylhexanoylperoxide, octanoyl peroxide, Lauroyl peroxide, stearoyl peroxide, succinic-acid peroxide, m-toluoyl benzoyl peroxide, benzoyl peroxide, G n-propyl peroxy dicarbonate, diisopropyl peroxy dicarbonate, Screw (4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate, G 2-ethoxyethyl peroxy dicarbonate, G 2-ethylhexyl peroxy dicarbonate, G 3-methoxy butylperoxy dicarbonate, II (3-methyl-3-methoxy butyl) peroxy dicarbonate, alpha and alpha'-screw (neo decanoyl peroxy) diisopropylbenzene, Cumyl peroxy neo decanoate, 1, 1 and 3, 3-tetramethylbutylperoxy neo decanoate, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy neo decanoate, t-hexyl peroxy neo decanoate, t-butylperoxy neo decanoate, t-hexyl peroxy pivalate, t-butylperoxy pivalate, 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxy-2-ethylhexanoate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (2-ethyl hexa noil peroxy) hexane, 1-cyclohexyl-1-methylethyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, t-butylperoxy iso butyrate, t-hexyl peroxy isopropyl MONOKABONETO, t-butylperoxy maleic acid, t-butylperoxy 3, 5, and 5-trimethyl hexanoate, t-butylperoxy laurate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-(m-toluoyl peroxy) hexane, t-butylperoxy isopropyl mono-carbonate, t-butylperoxy 2-ethylhexyl mono-carbonate, t-hexyl peroxy benzoate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (benzoyl peroxy) hexane, t-butylperoxy acetate, t-butylperoxy-m-toluoyl benzoate, Screw (t-butylperoxy) isophthalate, t-butylperoxy allyl compound mono-carbonate, t-butyl trimethylsilyl peroxide, 1, 3-II (t-butylperoxy carbonyl) benzene, etc.

[0023] Naphthoquinonediazide sulfonate : 1,2-naphthoquinone-(2)-diazido-5-sulfonic-acid chloride, 1,2-naphthoquinone-(2)-diazido-4-sulfonic-acid chloride, 2, 3, 4-trihydroxy benzophenone and 6-diazo - 5, ester with a 6-dihydro-5-oxo--naphthalene-1-sulfonic acid (monochrome - Tori), A 2, 3, 4, and 4'-trihydroxy benzophenone and 6-diazo - 5, ester with a 6-dihydro-5-oxo--naphthalene-1-sulfonic acid (monochrome - Tori), etc.

[0024] Nitrobenzyl ester: Nitrobenzyl tosylate, dinitro benzyl tosylate, nitrobenzyl chloride, dinitro

benzyl chloride, nitrobenzyl bromide, dinitro benzyl bromide, nitrobenzyl acetate, dinitro benzyl acetate, nitrobenzyl TORIKURORO acetate, nitrobenzyl trifluoroacetate, etc.

[0025] Although the content in the inside of the photosensitive polysilazane constituent of these photo-oxide generating agents is made into a proper amount according to the class of photo-oxide generating agent, and the application of a photosensitive constituent, generally it is 1 - 20 % of the weight more preferably 0.1 to 20% of the weight 0.05 to 50% of the weight to polysilazane weight.

[0026] In the photosensitive polysilazane constituent containing the polysilazane used by this invention, and a photo-oxide generating agent, sensitizing dye may contain if needed. It becomes possible to expose depending on the combination of a photo-oxide generating agent and sensitizing dye according to the cheaper light source of a high pressure mercury vapor lamp (360-430nm) etc. As sensitizing dye, colors, such as a coumarin, keto coumarins and those derivatives, pyrylium salt and thio pyrylium salt, and cyanine dye, a carbocyanine color, are mentioned. Generally these sensitizing dye is preferably used at 1 - 20 % of the weight 0.05 to 50% of the weight to polysilazane weight.

[0027] However, when sensitizing dye is used, the obtained coat may color. In the case of the interlayer insulation film mainly applied to a display device, it may be required for the coat after baking to be transparent to the light. Usually, at the time of paint film baking, sensitizing dye is disassembled by the photo-oxide generating agent contained in a constituent, and the rarefaction of the coat is carried out. However, although sensitizing dye can be disassembled into a constituent at the time of paint film baking since a much more transparent coat is obtained, to the photoreaction, the oxidation catalyst which does not involve may be added separately. As an example of such an oxidation catalyst, metaled organic compounds, particles, etc., such as propionic-acid palladium, acetic-acid palladium, acetylacetonato platinum, ethyl acetonato platinum, a palladium particle, and a platinum particle, are mentioned. When adding an oxidation catalyst, generally it is preferably used in 0.1 - 5% of the weight of an amount 0.05 to 10% of the weight to polysilazane weight. Moreover, although disassembly of unnecessary coloring matter and decolorization are made by addition of such an oxidation catalyst, promotion of ceramics-izing of polysilazane may be achieved further.

[0028] Moreover, to a photosensitive polysilazane constituent, by adding a pigment, it excels in thermal resistance, insulation, and a degree of hardness, and the good color filter and black matrix of pattern precision can be acquired. As an example of the pigment which can be added to a polysilazane constituent, graphite, carbon black, black titanium oxide, ferrous oxide, copper chromium system black, **** manganese system black, cobalt iron chromium system black, etc. are mentioned. Generally a pigment addition is 10 - 500 % of the weight preferably 0.05 to 1000% of the weight to polysilazane weight.

[0029] In using a solvent in a photosensitive polysilazane constituent Benzene, toluene, a xylene, ethylbenzene, diethylbenzene, Aromatic compound; cyclohexane; cyclohexene; decahydronaphthalene; dipentenes, such as trimethyl benzene and triethyl benzene; N pentane, i-pentane, n-hexane, i-hexane, n-heptane, i-heptane, N-octane, i-octane, n-nonane, i-nonane, n-Deccan, saturated hydrocarbon compound [, such as i-Deccan,]; -- ethylcyclohexane; -- methylcyclohexane; -- p-menthonaphthene; -- dipropyl ether -- ether [, such as dibutyl ether,]; -- ketones [, such as methyl isobutyl ketone (MIBK)]; -- butyl acetate -- Ester, such as cyclohexyl acetate, butyl stearate, and ethyl lactate; Ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoalkyl ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene glycol monoethyl ether acetate; Propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as the propylene glycol monoethyl ether; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, It is desirable to use ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol monoethyl ether acetate. When using these solvents, in order to adjust the solubility of polysilazane, and the vapor rate of a solvent, two or more kinds of solvents may be mixed. As for the amount of the solvent used, polysilazane concentration is used 0.1 to 50% of the weight among a constituent in the amount which becomes 0.1 - 40 % of the weight more preferably.

[0030] Furthermore, fillers, such as non-oxide system inorganic substances, such as oxide system inorganic substances, such as a silica, silicon carbide, and silicon nitride, and a metal powder, a leveling

agent, a defoaming agent, an antistatic agent, an ultraviolet ray absorbent, PH regulator, a dispersant and a surface treatment agent, a plasticizer, a dryer, an antisagging agent, etc. may be added to a photosensitive polysilazane constituent if needed.

[0031] The above-mentioned photosensitive polysilazane constituent is applied on the substrate of arbitration, such as a silicon substrate and a glass substrate, by the applying method or printing known conventionally [, such as a roll coat, an immersion coat, a bar coat a spin coat, and a spray coat,], and a paint film is formed. When 40-200 degrees C is 60-120 degrees C in temperature preferably in order for a paint film to dry this paint film if needed and to decrease the amount of subsequent degasifying, and are based on a hot plate and being preferably based for 30 - 90 seconds, and on clean oven for 10 - 180 seconds, it is preferably prebaked for 5 - 15 minutes for 1 - 30 minutes (heat-treatment). If the paint film is required, it can also be made into desired thickness by applying repeatedly. As for desired thickness, in the case of an interlayer insulation film, in the case of 0.5-4 micrometers, a color filter, or a black matrix, 0.3-3 etc. micrometers etc. becomes with a standard.

[0032] In this invention, if the photosensitive polysilazane paint film formed by the approach of the above-mentioned arbitration was required, after it will be used as the photosensitive polysilazane paint film by which pattern exposure was carried out and which was developed back and patternized, it is calcinated as it is, without passing through a these pattern chemically-modified degree, and is converted into the silica system ceramic film. As a head end process at the time of calcinating the photosensitive polysilazane paint film which is not patternized or it was patternized, although this invention is characterized by exposing a photosensitive polysilazane paint film and establishing the process which carries out humidification processing Pattern exposure of the photosensitive polysilazane paint film formed from the photosensitive polysilazane constituent which contains the above-mentioned polysilazane and a photo-oxide generating agent in below is carried out. The photosensitive polysilazane paint film developed and patternized is formed, and the baking approach of the photosensitive polysilazane paint film of this invention is explained concretely, using the approach of calcinating this patternized photosensitive polysilazane paint film, and converting into the silica system ceramic film as an example.

[0033] First, although it is patternizing of a photosensitive polysilazane paint film, exposure will be performed using a photo mask, if required. As the exposure light source used for exposure, the thing of arbitration, such as the high pressure mercury vapor lamp and low pressure mercury lamp which are conventionally used by exposure of a photoresist, a metal halide lamp, a xenon lamp, an excimer laser, an X-ray, and an electron ray, is used according to the presentation of a photosensitive polysilazane constituent, and a sensitization property. Although the amount of exposure luminous energies is based also on the light source or thickness, it is usually two or more 0.1 mJ/cm desirably two or more 0.05 mJ/cm. Although there is especially no upper limit, when many exposures are set up too much, it is not practical from the relation of the processing time, and two or less 10000 mJ/cm is usually desirable. Generally, exposure may adopt the ambient atmosphere which carried out enrichment of the oxygen content a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air) or nitrogen-gas-atmosphere mind, then in order to promote decomposition of polysilazane, although it is good.

[0034] By exposure of the photosensitive polysilazane paint film containing this photo-oxide generating agent, an acid is generated in a paint film and, thereby, Si-N association of polysilazane ****.

Subsequently, by reacting with the moisture in an ambient atmosphere, silanol (Si-OH) association generates and polysilazane decomposes. If supply of moisture is continuously performed in a photosensitive polysilazane paint film at this time, the acid once contributed to **** of Si-N association of polysilazane will work as a **** catalyst repeatedly. Although this Si-OH association takes place during exposure, promotion of Si-OH-izing of polysilazane can be aimed at by contacting [into the gas which contains moisture further] the exposed paint film after exposure namely, carrying out humidification processing. When using the gas which contains moisture for this humidification processing, a SiOH-ized rate becomes quicker as gaseous humidity is high. Humidity of the gas used for humidification processing is usually desirably carried out to more than 50%RH more than 40%RH with relative humidity. Moreover, although there is especially no upper limit in the humidity of the gas used

for humidification processing, it is practical to use the gas which a possibility that dew condensation may occur is shown in a paint film front face when it becomes not much high, and has the relative humidity below 90%RH from this viewpoint. [0035] What is necessary is just to make it a moisture content gas touch a substrate in the humidification processing with the gas of this polysilazane. Therefore, the substrate exposed in the humidification processor is placed, may make it introduce a moisture content gas into a humidification processor continuously, and The moisture content gas is beforehand introduced in the humidification processor, the substrate exposed in this equipment is placed, and it considers as the condition that gas conditioning of the inside of a processor was carried out, and as a photosensitive polysilazane paint film contacts a gas, you may make it supply moisture to a paint film. At this time, it is desirable that it is made to heat by putting the substrate in a processor for example, on a heating plate. After holding the condition of the predetermined time above so that superfluous moisture cannot touch a substrate, a substrate is taken out and a substrate is returned to a room temperature. It is more desirable for whenever [stoving temperature / of a substrate] to be higher temperature, since dew condensation cannot take place the more easily the more it kicks and that whenever [stoving temperature / of a substrate] is high can set the inside of equipment as a higher absolute water vapor content. Although whenever [stoving temperature] is desirably made into 30 degrees C or more beyond a room temperature, since a steam partial pressure cannot be raised unless it is heating and the humidifier of a pressurization mold, in the temperature of 100 degrees C or more, cautions are required. Moreover, SiOH generated by humidification as it is not much high temperature turns SiOSi, and a possibility of becoming insoluble is in an alkali water solution. Therefore, practical upper limit temperature is about 100 degrees C. In addition, although humidification processing takes time amount, you may humidify by leaving the substrate in the clean room.

[0036] A photosensitive polysilazane paint film is developed with an alkali developer after the decomposition promotion process of polysilazane using the well-known development approach, such as paddle development, DIP development, and shower development. By this, the exposure part of a photosensitive polysilazane paint film is removed, an unexposed part remains on a substrate, and a pattern is formed. Since the polysilazane film of the unexposed section is hardly swollen in an alkali developer, the pattern of the polysilazane by which decomposition removal is carried out with the pattern of exposure light is nearly completely in agreement, and a good pattern precision is acquired.

[0037] As an alkali developer, water solutions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), a choline, a specific silicate, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, are mentioned, for example. When the polysilazane film is used as a back interlayer insulation film converted into the silica system ceramics by baking, it is desirable to use the water solution of the alkali which does not contain a metal ion in a developer. Although the time amount which development takes is based also on thickness or a solvent, generally it is 0.5 - 3 minutes preferably for 0.1 to 5 minutes. Moreover, generally 20-50 degrees C of development temperature are 20-30 degrees C preferably.

[0038] The photosensitive polysilazane paint film by which it was patternized after development is converted into a silica system ceramic coat by calcinating after a pure-water rinse. In this invention, the exposure and humidification processing of a photosensitive polysilazane paint film which were patternized are performed as a head end process of baking. Since the photosensitive polysilazane constituent containing polysilazane and a photo-oxide generating agent is a positive type, the photo-oxide generating agent of an amount remains in the photosensitive polysilazane paint film which remains as a pattern at the beginning. Therefore, if exposure and humidification processing of a photosensitive polysilazane paint film are performed as a head end process of baking, like the case of patternizing of the photosensitive polysilazane paint film explained previously, an acid will generate in a paint film by exposure, Si-N association of polysilazane will **** by the catalysis of this acid, and Si-OH-ization will be promoted by humidification processing. Thus, the polysilazane film which turned SiOH is converted into the silica system ceramic film which hardly exists, or it turns SiOSi easily by baking and SiNH association does not exist in the film after baking.

[0039] What is necessary is just to perform exposure as a head end process of the baking process of a photosensitive polysilazane paint film like exposure of a photosensitive polysilazane paint film. Namely,

what is necessary is just to use the thing of arbitration, such as a high pressure mercury vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, an excimer laser, an X-ray, and an electron ray, with the sensitization property of a photosensitive polysilazane constituent as the exposure light source. In the exposure as a head end process of this baking, although it is desirable that it is whole surface one-shot exposure as for exposure, only the part in which the pattern is formed if needed may be considered as exposure of some substrates, and further many exposure. Moreover, although exposure reinforcement is based also on the sensibility of the light source to be used, thickness, and a photosensitive constituent, it is usually two or more 0.1 mJ/cm desirably two or more 0.05 mJ/cm. Although there is especially no upper limit, if many exposures are set up too much, it is not practical from the relation of the exposure time, therefore two or less 10000 mJ/cm is usually enough. Like the exposure in the case of patternizing, although it is good, exposure may adopt the ambient atmosphere which carried out enrichment of the oxygen content, a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air) or nitrogen-gas-atmosphere mind, then in order to promote decomposition of polysilazane.

[0040] Moreover, humidification processing should just also contact the exposed photosensitive polysilazane paint film into the gas containing moisture like the humidification processing after pattern exposure of a photosensitive polysilazane paint film. The humidification processing as a head end process of baking of the photosensitive polysilazane paint film of this invention also includes the humidification processing at the time of this exposure, when humidification processing is performed to coincidence by the moisture in an ambient atmosphere in the case of exposure of a photosensitive polysilazane paint film. However, it is desirable to adopt after exposure the approach of carrying out humidification processing of the paint film with the gas of the high humidity which increased the moisture content further from a viewpoint of shortening of the processing time. Moreover, if humidification processing is performed where the spreading film is heated at the time of humidification processing, it is the same as that of the case where humidification processing of the photosensitive polysilazane paint film by which pattern exposure was carried out is carried out that SiOH-ization of polysilazane is promoted. For this reason, the method of making the gas of high humidity contact, where it put the substrate which has the paint film exposed, for example on the heating plate and a substrate is heated is desirable as a humidification art.

[0041] Although the burning temperature of the photosensitive polysilazane paint film by which humidification processing was carried out is based also on the thermal resistance of the presentation of a photosensitive polysilazane constituent, the thickness of a paint film, a substrate, electronic parts, etc., generally, 50-1000 degrees C, it is 150 degrees C - 450 degrees C more preferably, and is preferably made into 10 minutes or more 5 minutes or more 100-1000 degrees C. Generally, although it is good, the ambient atmosphere which carried out enrichment of an oxygen content and/or the steam partial pressure a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air), then in order to promote oxidation of polysilazane may be used for a firing environments. By pretreating this invention, the silica system ceramic film suitable for an interlayer insulation film etc. which was excellent in thermal resistance, abrasion resistance, corrosion resistance, insulation, and transparency with the low dielectric constant can be formed easily.

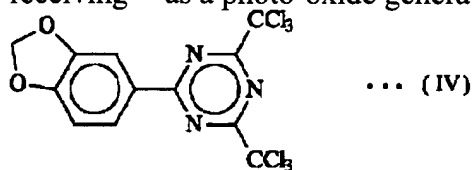
[0042] As mentioned above, the patternized photosensitive polysilazane paint film is formed, and although how to calcinate this patternized photosensitive polysilazane paint film was explained, a photosensitive polysilazane paint film may be calcinated directly, without being patternized as described above. What is necessary is just to perform the exposure as a head end process of baking, and humidification processing conditions on the conditions which calcinate the photosensitive polysilazane paint film by which patternizing was carried out [above-mentioned], and the same conditions, also when calcinating directly, without patternizing this photosensitive polysilazane paint film.

[0043]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to these examples.

example 1-[SiCH₃(NH)1.5]- a basic configuration -- carrying out -[Si(CH₃)₃(NH)0.5] -five-mol % and

-[Si2 (NH)] (CH3) -one-mol % -- denaturation poly sill sesquiAZAN contained, respectively -- receiving -- as a photo-oxide generating agent -- formula (IV): [0044] [Formula 2]



[0045] It came out and the triazine derivative shown was added 1% of the weight, this mixture was diluted with propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA) so that total-solids concentration might turn into concentration 10% of the weight, and the photosensitive polysilazane constituent was prepared. The spin coat (1000rpm) of this photosensitive polysilazane constituent was carried out on the silicon substrate, 90 degrees C and prebaking for 90 seconds were performed, and the paint film of 0.4-micrometer thickness was formed. Subsequently, humidification processing was carried out for 5 minutes by 25 degrees C and 50%RH, and the paint film was calcinated for 30 minutes at 400 degrees C, after the low pressure mercury lamp performed whole surface one-shot exposure with the light exposure of 100 mJ/cm². The dielectric constant of the obtained baking film and the existence of survival of SiNH association were investigated. A result is shown in Table 1. In addition, the existence of survival of SiNH association was based on infrared-absorption-spectrum measurement of the baking film by the infrared spectrophotometer. The infrared absorption spectrum of the obtained baking film is shown in drawing 1.

[0046] Except for not performing example of comparison 1 complete exposure, and humidification processing, it carried out like the example 1, and the result of Table 1 was obtained. The infrared absorption spectrum of the baking film formed in the example 1 of a comparison is shown in drawing 2.

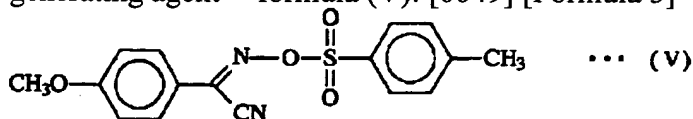
[0047]

[Table 1]

	実施例 1	比較例 1
焼成前処理条件 (全面一括露光)	低圧水銀灯 100mJ/cm ²	処理なし
焼成前処理条件 (加湿処理)	25℃ 50%RH 5 分	処理なし
焼成条件	400℃ 30 分	400℃ 30 分
誘電率	2.7	3.8
SiNHの残分 (赤外分光)	なし (図 1 参照)	あり (図 2 参照)

The result of the above-mentioned table 1 shows that there is no SiNH association in the film after baking, and the film of a low dielectric constant can be formed by exposing a photosensitive polysilazane paint film and carrying out humidification processing before baking.

[0048] an example 2 - 4-[SiCH3(NH)1.5]- a basic configuration -- carrying out -[Si2 (NH)] (CH3) -20-mol % -- denaturation poly sill sesquiAZAN to contain -- receiving -- as a photo-oxide generating agent -- formula (V): [0049] [Formula 3]



[0050] It came out and the sulfo KISHIMU derivative shown was added 1% of the weight, it diluted with PGMEA so that total-solids concentration might turn into concentration 10% of the weight, and the

photosensitive polysilazane constituent was prepared. Carried out the spin coat (1000rpm) of this photosensitive polysilazane constituent on the silicon substrate, it was made to dry by the spin-dry approach, and the paint film of 0.4-micrometer thickness was formed. Subsequently, whole surface one-shot exposure was performed with the light exposure of 100 mJ/cm² using the high pressure mercury vapor lamp. This exposed substrate was put on the heating plate in a humidification processor, was processed on the humidification processing conditions of a publication to Table 2, and was calcinated for 30 minutes at 400 degrees C. ** was investigated for the dielectric constant of the obtained baking film, and the existence of survival of SiNH like the example 1. A result is shown in Table 2.

[0051] Except making example of comparison 2 humidification processing conditions into conditions given in Table 2, it carried out like the example 2 and the result of Table 2 was obtained.

[0052]

[Table 2]

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2
焼成前処理条件 (全面一括露光)	低圧水銀灯 100mJ/cm ²	低圧水銀灯 100mJ/cm ²	低圧水銀灯 100mJ/cm ²	処理なし
焼成前処理条件 (加湿処理)	25℃ 50%RH 1分	30℃ 80%RH 1分	70℃ 50%RH 1分	処理なし
焼成条件	400℃ 30分	400℃ 30分	400℃ 30分	400℃ 30分
誘電率	3.3	2.7	2.7	3.8
SiNHの残分 (赤外分光)	あり	なし	なし	あり

[0053] The above-mentioned table 2 shows that SiNH does not remain in the film after baking, and the baking film with a low dielectric constant is obtained for the direction of the humidification accompanied by humidification and heating with high humidity compared with damp and humidification processing at low temperature. This result also shows that process time amount can be shortened, if humidification conditions are performed to the bottom of highly humid and heating.

[0054]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, in case according to this invention it was patternized or the photosensitive polysilazane paint film which is not patternized is calcinated, as baking pretreatment, expose a photosensitive polysilazane paint film and by establishing the process which carries out humidification processing With heating of low temperature and a short time, into the baking film, Si-N association originating in polysilazane cannot remain, but the silica system ceramic film which was excellent in insulation, thermal resistance, abrasion resistance, corrosion resistance, and transparency with the low dielectric constant can be formed. Moreover, using a high humidity gas as conditions for humidification processing, and by heating the photosensitive polysilazane paint film at the time of humidification processing, SiOH-ization of the polysilazane in the film progresses by the short-time processing time more, and compaction of the processing time as the whole can be aimed at.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the infrared absorption spectrum of the baking film formed of the example 1.

[Drawing 2] It is the infrared absorption spectrum of the baking film formed of the example 1 of a comparison.

[Translation done.]